



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 25 453 A 1**

⑦① Aktenzeichen: 198 25 453.9  
⑦② Anmeldetag: 6. 6. 98  
⑦③ Offenlegungstag: 9. 12. 99

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**D 06 N 3/14**  
C 08 G 18/42  
C 08 G 18/48  
C 08 G 18/66  
D 06 M 15/564  
// C 08 G 18/32, 18/38,  
18/34

DE 198 25 453 A 1

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:  
Ronzani, Cesare, Dr., 67071 Ludwigshafen, DE;  
Moßbach, Ralf, 67466 Lambrecht, DE; Häberle, Karl,  
Dr., 67346 Speyer, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Poromere Kunstleder  
⑤⑦ Verfahren zur Herstellung von poromerem Kunstleder,  
wobei man  
I. ein im wesentlichen porenfreies Imprägnat herstellt, in-  
dem man ein textiles Flächengebilde mit einer wäßrigen  
Polyurethandispersion imprägniert, trocknet und  
II. aus dem Imprägnat ein poromeres Kunstleder herstellt,  
indem man auf das Imprägnat eine wäßrige Lösung einer  
Brönsted-Base einwirken läßt.

DE 198 25 453 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von poromeren Kunstledern, bei dem man

- 5 I) ein im wesentlichen porenfreies Imprägnat herstellt, indem man ein textiles Flächengebilde mit einer wässrigen Polyurethandispersion imprägniert, trocknet und
- II) aus dem Imprägnat ein poromeres Kunstleder herstellt, indem man auf das Imprägnat eine wässrige Lösung einer Brönsted-Base einwirken läßt.

10 Weiterhin betrifft die Erfindung diese poromeren Kunstleder selbst.

Poromere Kunstleder sollen, was ihr Eigenschaftsspektrum betrifft, dem von hochwertigen natürlichen Lederarten, insbesondere Wildleder, möglichst nahekommen. Dies betrifft vor allem Eigenschaften wie eine gute Wasserdampfdurchlässigkeit, eine hohe Reißfestigkeit sowie angenehme haptische Eigenschaften.

Die Herstellung von poromerem Kunstleder ist allgemein bekannt (vgl. Kunststoffhandbuch, Carl Hanser Verlag, München, Wien, Bd. 7: Polyurethane, 3. Auflage 1993, Kapitel 10.2.1.4). Den vorbekannten Verfahren ist gemein, daß die Kunstleder aus Lösungen oder Dispersionen von Polyurethanen hergestellt werden, die organische Lösungsmittel enthalten. Beispielsweise wird beim sog. Koagulationsverfahren ein textiles Flächengebilde mit einer organischen Lösung eines Polyurethans, ggfls. im Gemisch mit einer Polyurethandispersion und ggfls. einem Polyelektrolyt imprägniert und das so vorbehandelte Flächengebilde nacheinander durch mehrere Bäder mit Mischungen aus Dimethylformamid und Wasser mit abnehmender Dimethylformamid-Konzentration geführt.

Eine Variante dieses Verfahrens, die zu textilen Artikeln mit besonders angenehmem, lederartigem Griff führt, ist in der JP 09/18 89 75 beschrieben. Hier wird ein Polyester-Vlies mit einer Lösung eines thermoplastischen Polyurethans in DMF/Toluol imprägniert und anschließend mit wäßriger Natronlauge behandelt. Man erhält ein Kunstleder mit der Flexibilität natürlichen Leders.

25 Nachteilig an diesen Verfahren ist, daß große Mengen Abluft oder Abwasser, die organische Lösungsmittel enthalten und umständlich aufbereitet werden müssen, anfallen.

Es bestand daher die Aufgabe, poromere Kunstleder bereitzustellen, welche sich bezüglich ihrer Gebrauchseigenschaften möglichst wenig von natürlichen Lederarten unterscheiden und mit geringerem technischen Aufwand als vorbekannte poromere Kunstleder herstellbar sind.

30 Demgemäß wurden die eingangs beschriebenen poromeren Kunstleder sowie die Verfahren zu deren Herstellung gefunden.

Zur Herstellung der poromeren Kunstleder werden textile Flächengebilde eingesetzt, bei denen es sich um gewobene oder nicht gewobene Textilien mit einem Flächengewicht von 100 bis 1000 g/m<sup>2</sup>, besonders bevorzugt 250 bis 500 g/m<sup>2</sup> handelt.

35 Als Materialien, aus denen die textilen Flächengebilde hergestellt werden, eignen sich besonders die üblichen zu Fasern ausziehbaren Polymere, also beispielsweise Polyamide, Polyurethane, Polypropylen, Polyethylen, Polyacrylnitril und besonders bevorzugt Polyester. Auch Naturfasern wie z. B. Wolle, Baumwolle, Viskose oder Seide sind verwendbar.

Bei den Polyestern handelt es sich bevorzugt um Poly(ethylenterephthalat), Poly(tetramethylenterephthalat) oder Poly(-1,4-dimethylencyclohexanterephthalat).

40 Ganz besonders bevorzugt sind Polyestervliesstoffe, die vernadelt sein können.

Deartige Fasern sind allgemein bekannt und beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, fifth edition, Volume A 10, Kapitel Fibers, 4 beschrieben.

Als Imprägniermittel zur Herstellung der Imprägnate dienen Polyurethandispersionen. Geeignete Polyurethandispersionen sind allgemein bekannt und beispielsweise in Kunststoffhandbuch, Carl Hanser Verlag, München, Wien, Bd. 7: Polyurethane, 3. Auflage 1993, Kapitel 2.3.3 beschrieben. Neben Polyurethandispersionen, die Polyurethane enthalten, die mit Hilfe von Emulgatoren oder Schutzkolloiden dispergiert sind, eignen sich insbesondere sog. selbstdispersierbare Polyurethane, wobei die Selbstdispersierbarkeit durch den Einbau ionisch- oder nichtionisch-hydrophiler Gruppen erreicht wird. Letztere sind vorzugsweise aufgebaut aus

50 a1) Diisocyanaten mit 4 bis 30 C-Atomen,

a2) Diolen, von denen

a2.1) 10 bis 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Dirole

(a2) ein Molekulargewicht von 500 bis 5000 aufweisen, und

a2.2) 0 bis 90 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Dirole

55 (a2) ein Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol aufweisen,

a3) von den Monomeren (a1) und (a2) verschiedene Monomere mit wenigstens einer Isocyanatgruppe oder wenigstens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, die darüberhinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine potentiell hydrophile Gruppe tragen, wodurch die Wasserdispersierbarkeit der Polyurethane bewirkt wird,

60 a4) gegebenenfalls weiteren von den Monomeren (a1) bis (a3) verschiedenen mehrwertigen Verbindungen mit reaktiven Gruppen, bei denen es sich um alkoholische Hydroxylgruppen, primäre oder sekundäre Aminogruppen oder Isocyanatgruppen und

a5) gegebenenfalls von den Monomeren (a1) bis (a4) verschiedenen einwertigen Verbindungen mit einer reaktiven Gruppe, bei der es sich um eine alkoholische Hydroxylgruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppe oder eine Isocyanatgruppe handelt.

65 Als Monomere (a1) kommen die üblicherweise in der Polyurethanchemie eingesetzten Diisocyanate in Betracht.

Insbesondere zu nennen sind Diisocyanate X(NCO)<sub>2</sub>, wobei X für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoff-

atomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele derartiger Diisocyanate sind Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Isocyanato-3,5,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), 2,2-Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-propan, Trimethylhexandiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol, 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, 2,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, p-Xylylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), die Isomeren des Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methans (HMDI) sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische.

Als Gemische dieser Isocyanate sind besonders die Mischungen der jeweiligen Strukturisomeren von Diisocyanatotoluol und Diisocyanato-diphenylmethan von Bedeutung, insbesondere ist die Mischung aus 80 mol-% 2,4 Diisocyanatotoluol und 20 mol-% 2,6-Diisocyanatotoluol geeignet. Weiterhin sind die Mischungen von aromatischen Isocyanaten wie 2,4 Diisocyanatotoluol und/oder 2,6-Diisocyanatotoluol mit aliphatischen oder cycloaliphatischen Isocyanaten wie Hexamethylendiisocyanat oder IPDI besonders vorteilhaft, wobei das bevorzugte Mischungsverhältnis der aliphatischen zu aromatischen Isocyanate 4 : 1 bis 1 : 4 beträgt.

Im Hinblick auf gute Filmbildung und Elastizität kommen als Diöle (a2) vornehmlich höhermolekulare Diöle (a2.1), die ein Molekulargewicht von etwa 500 bis 5000, vorzugsweise von etwa 1000 bis 3000 g/mol haben.

Bei den Diölen (a2.1) handelt es sich insbesondere um Polyesterpolyole, die z. B. aus Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 62 bis 65 bekannt sind. Bevorzugt werden Polyesterpolyole eingesetzt, die durch Umsetzung von zweiwertigen Alkoholen mit zweiwertigen Carbonsäuren erhalten werden. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niederen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyesterpolyole verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch sein und gegebenenfalls, z. B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt: Korksäure, Azelainsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Alkenylbernsteinsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere Fettsäuren. Bevorzugt sind Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ , wobei y eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist, z. B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Dodecandicarbonsäure und Sebacinsäure.

Als mehrwertige Alkohole kommen z. B. Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,3-diol, Buten-1,4-diol, Butin-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Neopentylglykol, Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexane wie 1,4-Bis-(hydroxymethyl)cyclohexan, 2-Methyl-propan-1,3-diol, Methylpentandiol, ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Betracht. Bevorzugt sind Alkohole der allgemeinen Formel  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ , wobei x eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist. Beispiele hierfür sind Ethylenglykol, Butan-1,4-diol, Hexan-1,6-diol, Octan-1,8-diol und Dodecan-1,12-diol. Weiterhin bevorzugt sind Neopentylglykol und Pentandiol-1,5.

Ferner kommen auch Polycarbonat-Diöle, wie sie z. B. durch Umsetzung von Phosgen mit einem Überschuß von den als Aufbaukomponenten für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen Alkohole erhalten werden können, in Betracht.

Geeignet sind auch Polyesterdiöle auf Lacton-Basis, wobei es sich um Homo- oder Mischpolymerisate von Lactonen, bevorzugt um endständige Hydroxylgruppen aufweisende Anlagerungsprodukte von Lactonen an geeignete difunktionelle Startermoleküle handelt. Als Lactone kommen bevorzugt solche in Betracht, die sich von Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$ , ableiten, wobei z eine Zahl von 1 bis 20 ist und ein H-Atom einer Methyleninheit auch durch einen  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylrest substituiert sein kann. Beispiele sind epsilon-Caprolacton,  $\beta$ -Propiolacton, gamma-Butyrolacton und/oder Methyl-epsilon-caprolacton sowie deren Gemische.

Daneben kommen als Monomere (a2.1) Polyetherdiöle in Betracht. Sie sind insbesondere durch Polymerisation von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z. B. in Gegenwart von  $\text{BF}_3$  oder durch Anlagerung dieser Verbindungen gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Alkohole oder Amine, z. B. Wasser, Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, 1,2-Bis(4-hydroxydiphenyl)-propan oder Anilin erhältlich. Besonders bevorzugt ist Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 240 bis 5000, und vor allem 500 bis 4500.

Die Polyole können auch als Gemische im Verhältnis 0,1 : 1 bis 1 : 9 eingesetzt werden.

Die Härte und der Elastizitätsmodul der Polyurethane lassen sich erhöhen, wenn als Diöle (a2) neben den Diölen (a2.1) noch niedermolekulare Diöle (a2.2) mit einem Molekulargewicht von etwa 62 bis 500, vorzugsweise von 62 bis 200 g/mol, eingesetzt werden.

Als Monomere (a2.2) werden vor allem die Aufbaukomponenten der für die Herstellung von Polyesterpolyolen genannten kurzkettigen Alkandiol eingesetzt, wobei die unverzweigten Diöle mit 2 bis 12 C-Atomen und einer gradzahligen Anzahl von C-Atomen sowie Pentan-1,5-diol bevorzugt werden.

Bevorzugt beträgt der Anteil der Diöle (a2.1), bezogen auf die Gesamtmenge der Diöle (a2) 10 bis 100 mol-% und der Anteil der Monomere (a2.2), bezogen auf die Gesamtmenge der Diöle (a2) 0 bis 90 mol-%. Besonders bevorzugt beträgt das Verhältnis der Diöle (a2.1) zu den Monomeren (a2.2) 0,1 : 1 bis 5 : 1, besonders bevorzugt 0,2 : 1 bis 2 : 1.

Um die Wasserdispersierbarkeit der Polyurethane zu erreichen, sind die Polyurethane neben den Komponenten (a1), (a2) und (a4) aus von den Komponenten (a1), (a2) und (a4) verschiedenen Monomeren (a3), die wenigstens eine Isocyanatgruppe oder wenigstens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und darüberhinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine Gruppe, die sich in eine hydrophile Gruppe überführen läßt, tragen, aufgebaut. Im folgenden Text wird der Begriff "hydrophile Gruppen oder potentiell hydrophile Gruppen" mit "(potentiell) hydrophile Gruppen" abgekürzt. Die (potentiell) hydrophilen Gruppen reagieren mit Isocyanaten wesentlich langsamer, als die funktionellen Gruppen der Monomere, die zum Aufbau der Polymerhauptkette dienen.

Der Anteil der Komponenten mit (potentiell) hydrophilen Gruppen an der Gesamtmenge der Komponenten (a1), (a2), (a3) und (a4) wird im allgemeinen so bemessen, daß die Molmenge der (potentiell) hydrophilen Gruppen, bezogen auf

die Gewichtsmenge aller Monomere (a1) bis (a4), 30 bis 1000, bevorzugt 50 bis 500 und besonders bevorzugt 80 bis 300 mmol/kg beträgt.

Bei den (potentiell) hydrophilen Gruppen kann es sich um nichtionische oder bevorzugt um (potentiell) ionische hydrophile Gruppen handeln.

- 5 Als nichtionische hydrophile Gruppen kommen Polyalkylenoxid-Reste, insbesondere Polyethylenglycolether aus vorzugsweise 5 bis 100, bevorzugt 10 bis 80 Ethylenoxid-Wiederholungseinheiten, in Betracht. Der Gehalt an Polyethylenoxid-Einheiten beträgt im allgemeinen 0 bis 10, bevorzugt 0 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Gewichtsmenge aller Monomere (a1) bis (a4).

- 10 Bevorzugte Monomere mit nichtionischen hydrophilen Gruppen sind Polyethylenoxiddiole, Polyethylenoxidmonoole sowie die Reaktionsprodukte aus einem Polyethylenglykol und einem Diisocyanat, die eine endständig veretherten Polyethylenglykolrest tragen. Derartige Diisocyanate sowie Verfahren zu deren Herstellung sind in den Patentschriften US 3 905 929 und US 3 920 598 angegeben.

- 15 Ionische hydrophile Gruppen sind vor allem anionische Gruppen wie die Sulfonat-, die Carboxylat- und die Phosphatgruppe in Form ihrer Alkalimetall- oder Ammoniumsalze sowie kationische Gruppen wie Ammonium-Gruppen, insbesondere protonierte tertiäre Aminogruppen oder quartäre Ammoniumgruppen.

Potentiell ionische hydrophile Gruppen sind vor allem solche, die sich durch einfache Neutralisations-, Hydrolyse- oder Quaternisierungsreaktionen in die oben genannten ionischen hydrophilen Gruppen überführen lassen, also z. B. Carbonsäuregruppen, Anhydridgruppen oder tertiäre Aminogruppen.

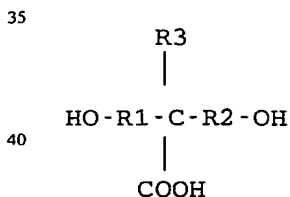
- 20 (Potentiell) ionische Monomere (a3) sind z. B. in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 311-313 und beispielsweise in der DE-A 14 95 745 ausführlich beschrieben.

- 25 Als (potentiell) kationische Monomere (a3) sind vor allem Monomere mit tertiären Aminogruppen von besonderer praktischer Bedeutung, beispielsweise: Tris-(hydroxyalkyl)-amine, N,N'-Bis(hydroxyalkyl)-alkylamine, N-Hydroxyalkyl-dialkylamine, Tris-(aminoalkyl)-amine, N,N'-Bis(aminoalkyl)-alkylamine, N-Aminoalkyl-dialkylamine, wobei die Alkylreste und Alkandiyl-Einheiten dieser tertiären Amine unabhängig voneinander aus 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bestehen.

Diese tertiären Amine werden entweder mit Säuren, bevorzugt starken Mineralsäuren wie Phosphorsäure, Schwefelsäure, Halogenwasserstoffsäuren oder starken organischen Säuren oder durch Umsetzung mit geeigneten Quaternisierungsmitteln wie C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylhalogeniden oder Benzylhalogeniden, z. B. Bromiden oder Chloriden in die Ammoniumsalze überführt.

- 30 Als Monomere mit (potentiell) anionischen Gruppen kommen üblicherweise aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Carbonsäuren und Sulfonsäuren in Betracht, die mindestens eine alkoholische Hydroxylgruppe oder mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe tragen. Bevorzugt sind Dihydroxyalkylcarbonsäuren, vor allem mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie sie auch in der US-A 3 412 054 beschrieben sind.

Insbesondere sind Verbindungen der allgemeinen Formel



- 45 in welcher R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkandiyl-Einheit und R<sup>3</sup> für eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl-Einheit steht und vor allem Dimethylolpropionsäure (DMPA) bevorzugt.

Weiterhin eignen sich entsprechende Dihydroxysulfonsäuren und Dihydroxyphosphonsäuren wie 2,3-Dihydroxypropanphosphonsäure.

Ansonsten geeignet sind Dihydroxyverbindungen mit einem Molekulargewicht über 500 bis 10000 g/mol mit mindestens 2 Carboxylatgruppen, die aus der DE-A 39 11 827 bekannt sind.

- 50 Als Monomere (a3) mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Aminogruppen kommen Aminocarbonsäuren wie Lysin, β-Alanin, die in der DE-A-20 34 479 genannten Addukte von aliphatischen diprimären Diaminen an α,β-ungesättigte Carbon- oder Sulfonsäuren in Betracht.

Solche Verbindungen gehorchen beispielsweise der Formel (a3.1)



in der

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkandiyl-Einheit, bevorzugt Ethylen und X für COOH oder SO<sub>3</sub>H stehen.

- 60 Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (a3.1) sind die N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethancarbonsäure und die N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethansulfonsäure bzw. die entsprechenden Alkalisalze, wobei Na als Gegenion besonders bevorzugt ist.

Weiterhin besonders bevorzugt sind die Addukte der oben genannten aliphatischen diprimären Diamine an 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, wie sie z. B. in der D 19 54 090 beschrieben sind.

- 65 Sofern Monomere mit potentiell ionischen Gruppen eingesetzt werden, kann deren Überführung in die ionische Form vor, während, jedoch vorzugsweise nach der Isocyanat-Polyaddition erfolgen, da sich die ionischen Monomeren in der Reaktionsmischung häufig nur schwer lösen. Besonders bevorzugt liegen die Sulfonat- oder Carboxylatgruppen in Form ihrer Salze mit einem Alkaliion oder einem Ammoniumion als Gegenion vor.

Die Monomere (a4), die von den Monomeren (a1) bis (a3) verschieden sind, dienen im allgemeinen der Vernetzung oder der Kettenverlängerung. Es sind im allgemeinen mehr als zweiwertige nicht-phenolische Alkohole, Amine mit 2 oder mehr primären und/oder sekundären Aminogruppen sowie Verbindungen, die neben einer oder mehreren alkoholischen Hydroxylgruppen eine oder mehrere primäre und/oder sekundäre Aminogruppen tragen.

Polyamine mit 2 oder mehr primären und/oder sekundären Aminogruppen werden vor allem dann eingesetzt, wenn die Kettenverlängerung bzw. Vernetzung in Gegenwart von Wasser stattfinden soll, da Amine in der Regel schneller als Alkohole oder Wasser mit Isocyanaten reagieren. Das ist häufig dann erforderlich, wenn wässrige Dispersionen von vernetzten Polyurethanen oder Polyurethanen mit hohem Molgewicht gewünscht werden. In solchen Fällen geht man so vor, daß man Präpolymere mit Isocyanatgruppen herstellt, diese rasch in Wasser dispergiert und anschließend durch Zugabe von Verbindungen mit mehreren gegenüber Isocyanaten reaktiven Aminogruppen kettenverlängert oder vernetzt.

Hierzu geeignete Amine sind im allgemeinen polyfunktionelle Amine des Molgewichtsbereiches von 32 bis 500 g/mol, vorzugsweise von 60 bis 300 g/mol, welche mindestens Aminogruppen, ausgewählt aus der Gruppe der primären und sekundären Aminogruppen, enthalten. Beispiele hierfür sind Diamine wie Diaminoethan, Diaminopropan, Diaminobutan, Diaminohexan, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiamin, IPDA), 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan, Aminoethyl ethanolamin, Hydrazin, Hydrazinhydrat oder Triamine wie Diethylentriamin oder 1,8-Diamino-4-aminomethyloctan.

Die Amine können auch in blockierter Form, z. B. in Form der entsprechenden Ketimine (siehe z. B. CA-1 129 128), Ketazine (vgl. z. B. die US-A 4 269 748) oder Aminsalze (s. US-A 4 292 226) eingesetzt werden.

Bevorzugt werden Gemische von Di- und Triaminen verwendet, besonders bevorzugt Gemische von Isophorondiamin und Diethylentriamin.

Die Polyurethane enthalten bevorzugt kein Polyamin oder 1 bis 20, besonders bevorzugt 4 bis 15 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (a2) und (a4) eines Polyamins mit mindestens 2 gegenüber Isocyanaten reaktiven Aminogruppen als Monomere (a4).

Alkohole mit einer höheren Wertigkeit als 2, die zur Einstellung eines gewissen Verzweigungs- oder Vernetzungsgrades dienen können, sind z. B. Trimethylolpropan, Glycerin oder Zucker.

Für den gleichen Zweck können auch als Monomere (a4) höher als zweiwertige Isocyanate eingesetzt werden. Handelsübliche Verbindungen sind beispielsweise das Isocyanurat oder das Biuret des Hexamethyldiisocyanats.

Monomere (a5), die gegebenenfalls mitverwendet werden, sind Monoisocyanate, Monoalkohole und mono-primäre und sekundäre Amine. Im allgemeinen beträgt ihr Anteil maximal 10 mol-%, bezogen auf die gesamte Molmenge der Monomere. Diese monofunktionellen Verbindungen tragen üblicherweise weitere funktionelle Gruppen wie olefinische Gruppen oder Carbonylgruppen und dienen zur Einführung von funktionellen Gruppen in das Polyurethan, die die Dispergierung bzw. die Vernetzung oder weitere polymeranaloge Umsetzung des Polyurethans ermöglichen. In Betracht kommen hierfür Monomere wie Isopropenyl-a,a-dimethylbenzylisocyanat (TMI) und Ester von Acryl- oder Methacrylsäure wie Hydroxyethylacrylat oder Hydroxyethylmethacrylat.

Auf dem Gebiet der Polyurethanchemie ist allgemein bekannt, wie das Molekulargewicht der Polyurethane durch Wahl der Anteile der miteinander reaktiven Monomere sowie dem arithmetischen Mittel der Zahl der reaktiven funktionellen Gruppen pro Molekül eingestellt werden kann.

Normalerweise werden die Komponenten (a1), (a2), (a3) und (a4) sowie ihre jeweiligen Molmengen so gewählt, daß das Verhältnis A : B mit

A) der Molmenge an Isocyanatgruppen und

B) der Summe aus der Molmenge der Hydroxylgruppen und der Molmenge der funktionellen Gruppen, die mit Isocyanaten in einer Additionsreaktion reagieren können

0,5 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt 0,8 : 1 bis 1,5, besonders bevorzugt 0,9 : 1 bis 1,2 : 1 beträgt. Ganz besonders bevorzugt liegt das Verhältnis A : B möglichst nahe an 1 : 1.

Neben den Komponenten (a1), (a2), (a3) und (a4) werden Monomere mit nur einer reaktiven Gruppe im allgemeinen in Mengen bis zu 15 mol-%, bevorzugt bis zu 8 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (a1), (a2), (a3) und (a4) eingesetzt.

Die eingesetzten Monomere (a1) bis (a4) tragen im Mittel üblicherweise 1,5 bis 2,5, bevorzugt 1,9 bis 2,1, besonders bevorzugt 2,0 Isocyanatgruppen bzw. funktionelle Gruppen, die mit Isocyanaten in einer Additionsreaktion reagieren können.

Die Polyaddition der Komponenten (a1) bis (a4) erfolgt im allgemeinen nach den bekannten Verfahren, wobei bevorzugt das sog. "Acetonverfahren" oder das "Präpolymereverfahren", die beispielsweise in der DE-A-44 18 157 beschrieben sind, angewendet wird.

Dabei geht man im allgemeinen so vor, daß man zunächst in einem inerten organischen Lösungsmittel ein Präpolymer oder das Polyurethan (a) herstellt und anschließend das Präpolymer oder das Polyurethan (a) in Wasser dispergiert. Im Falle des Präpolymeren erfolgt die Umsetzung zum Polyurethan (a) durch Reaktion mit dem Wasser oder durch ein nachträglich zugegebenes Amin (Komponente a4). Üblicherweise wird das Lösungsmittel nach der Dispergierung destillativ ganz oder teilweise entfernt.

Die Dispersionen haben im allgemeinen einen Feststoffgehalt von 10 bis 75, bevorzugt von 20 bis 65 Gew.-% und eine Viskosität von 10 bis 500 mPa · s (gemessen bei einer Temperatur von 20°C und einer Schergeschwindigkeit von 250 s<sup>-1</sup>).

Hydrophobe Hilfsmittel, die unter Umständen nur schwierig homogen in der fertigen Dispersion zu verteilen sind wie beispielsweise Phenol-Kondensationharze aus Aldehyden und Phenol bzw. Phenolderivaten oder Epoxidharze und weitere z. B. in der DE-A-39 03 538, 43 09 079 und 40 24 567 genannten Polymere, die in Polyurethandispersionen beispielsweise als Haftungsverbesserer dienen, können nach den in den drei oben genannten Schriften beschriebenen Methoden dem Polyurethan oder dem Präpolymeren bereits vor der Dispergierung zugesetzt werden.

Die Polyurethandispersionen können, bezogen auf ihren Feststoffgehalt bis zu 40, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% sonstiger Polymere (B) in dispergierter Form enthalten. Derartige Polyurethandispersionen werden im allgemeinen durch Abmischung mit Dispersionen, enthaltend die Polymere (B) hergestellt. Bevorzugt sind die Polyurethandispersionen jedoch frei von wirksamen Mengen sonstiger Polymere.

- 5 Als Polymere (B) kommen weiterhin durch radikalisch initiierte Polymerisation hergestellte Polymere in Betracht. Diese sind üblicherweise aufgebaut aus

b1) 30 bis 100 Gew.-Teilen wenigstens eines Monomeren aus der Gruppe umfassend C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl(meth)acrylate, Vinylester, von 3 bis zu 20 C-Atome aufweisende ungesättigte Carbonsäuren, ethylenisch ungesättigte Nitrile, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, Vinylhalogenide und aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen (Monomere b1) und

b2) 0 bis 70 Gew.-Teilen sonstigen, wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Verbindungen I (Monomere b2).

- 15 (Meth)acryl- steht hierbei verkürzend für Methacryl- oder Acryl-.

Als Monomere (b1) zu nennen sind z. B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat sowie Acryl- oder Methacrylsäure.

Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z. B. Vinylacrylat, -stearat, Vinylpropionat und Vinylacetat.

- 20 Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol, alpha- und p-Methylstyrol, alpha-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht.

Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

- 25 Als nicht aromatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und ein oder zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren und Chloropren, sowie Ethylen, Propylen und Isobutylen genannt.

Die Hauptmonomeren werden auch vorzugsweise im Gemisch eingesetzt.

Vinylaromatische Verbindungen wie Styrol werden z. B. häufig im Gemisch mit C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl(meth)acrylaten, insbesondere mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl(meth)acrylaten, oder nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Isopren oder vorzugsweise Butadien eingesetzt.

- 30 Als Monomere (b3) kommen in Betracht: Ester der Acryl- und Methacrylsäure von Alkoholen mit 1 bis 20 C-Atomen, die außer dem Sauerstoffatom in der Alkoholgruppe mindestens ein weiteres Heteroatom enthalten und/oder die einen aliphatischen oder aromatischen Ring enthalten, wie 2-Ethoxyethylacrylat, 2-Butoxyethyl(meth)acrylat, Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Diethylaminoethyl(meth)acrylat, (Meth)acrylsäurearyl-, -alkaryl- oder Cycloalkylester, wie Cyclohexyl(meth)acrylat, Phenylethyl(meth)acrylat, Phenylpropyl(meth)acrylat oder Acrylsäureester von heterocyclischen Alkoholen wie Furfuryl(meth)acrylat genannt.

Darüber hinaus kommen noch Monomere mit Amino- oder Amidgruppen wie (Meth)acrylamid, sowie deren am Stickstoff mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituierten Derivate in Betracht.

- 40 Von Bedeutung sind insbesondere hydroxyfunktionelle Monomere, z. B. (Meth)acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>-alkylester, welche durch ein oder zwei Hydroxygruppen substituiert sind. Insbesondere von Bedeutung als hydroxyfunktionelle Comonomere sind (Meth)acrylsäure-C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-hydroxyalkylester, wie n-Hydroxyethyl-, n-Hydroxypropyl- oder n-Hydroxybutyl(meth)acrylat.

Häufig empfiehlt sich die Mitverwendung von Monomeren mit Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydridgruppen, z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäureanhydrid; diese Monomeren werden vorzugsweise in Mengen von 45 0 bis 10, besonders bevorzugt von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat, eingesetzt.

Die Herstellung des Copolymerisats erfolgt durch radikalische Polymerisation. Geeignete Polymerisationsmethoden, wie Substanz-, Lösungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation sind dem Fachmann bekannt.

Vorzugsweise wird das Copolymerisat durch Lösungspolymerisation mit anschließender Dispergierung in Wasser oder besonders bevorzugt durch Emulsionspolymerisation hergestellt.

- 50 Die Comonomeren können bei der Emulsionspolymerisation wie üblich in Gegenwart eines wasserlöslichen Initiators und eines Emulgators bei vorzugsweise 30 bis 95°C polymerisiert werden.

Geeignete Initiatoren sind z. B. Natrium-, Kalium- und Ammoniumpersulfat, Peroxide wie z. B. tert.-Butylhydroperoxid, wasserlösliche Azoverbindungen oder auch Redoxinitiatoren.

- 55 Als Emulgatoren dienen z. B. Alkalisalze von längerkettigen Fettsäuren, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, alkylierte Arylsulfonate oder alkylierte Biphenylethersulfonate. Des weiteren kommen als Emulgatoren Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylen- oder Propylenoxid mit Fettalkoholen oder -säuren oder Phenol bzw. Alkylphenolen in Betracht.

Im Falle von wäßrigen Sekundärdispersionen wird das Copolymerisat zunächst durch Lösungspolymerisation in einem organischen Lösungsmittel hergestellt und anschließend unter Zugabe von Salzbildnern, z. B. von Ammoniak, zu 60 Carbonsäuregruppen enthaltenden Copolymerisaten in Wasser ohne Verwendung eines Emulgators oder Dispergierhilfsmittels dispergiert. Das organische Lösungsmittel kann abdestilliert werden. Die Herstellung von wäßrigen Sekundärdispersionen ist dem Fachmann bekannt und z. B. in der DE-A-37 20 860 beschrieben.

- 65 Zur Einstellung des Molekulargewichts können bei der Polymerisation Regler eingesetzt werden. Geeignet sind z. B. -SH-Gruppen enthaltende Verbindungen wie Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Thiophenol, Thioglycerin, Thioglykolsäureethylester, Thioglykolsäuremethylester und tert.-Dodecylmercaptan. Sie können z. B. in Mengen von 0 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat, eingesetzt werden.

Die Art und Menge der Comonomeren wird vorzugsweise so gewählt, daß das erhaltene Copolymerisat eine Glasübergangstemperatur zwischen -60 bis +140°C, vorzugsweise -60 bis +100°C aufweist. Die Glasübergangstemperatur des

Copolymerisats wird durch Differentialthermoanalyse oder Differential Scanning Calorimetrie nach ASTM 3418/82 bestimmt.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht  $M_n$  beträgt vorzugsweise  $10^3$  bis  $5 \cdot 10^6$ , besonders bevorzugt  $10^3$  bis  $2 \cdot 10^6$  g/mol (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard).

Die Polyurethandispersionen können handelsübliche Hilfs- und Zusatzstoffe wie Treibmittel, Entschäumer, Emulgatoren, Verdickungsmittel und Thixotropiermittel, Farbmittel wie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Im allgemeinen enthalten die Polyurethandispersionen weniger als 10, bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-% organische Lösungsmittel.

Die Imprägnate aus den textilen Flächengebilden und den Polyurethandispersionen stellt man im allgemeinen her, indem man die Polyurethandispersionen nach üblichen Verfahren aufträgt. Als Auftragsmethoden eignen sich besonders Spritzen, Tauchen, Rakeln, Pinseln, Foulardieren.

Zur Herstellung des Imprägnats werden im allgemeinen 20 bis 100, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des textilen Flächengebildes, der Polyurethandispersion, bezogen auf deren Feststoffgehalt, aufgetragen.

Nach dem Auftrag wird getrocknet, bevorzugt bei Temperaturen von 20 bis 150°C.

Die Auftragsmengen und Verfahren werden im allgemeinen so gewählt, daß die textilen Flächengebilde praktisch porofrei mit der Polyurethandispersion verschlossen werden.

Zur Herstellung der poromeren Kunstleder läßt man auf die Imprägnate eine wässrige Lösung einer Brönsted-Base einwirken.

Geeignete Brönsted-Basen weisen bevorzugt einen  $pK_B$ -Wert von maximal 5 auf.

Beispiele für geeignet Brönsted-Basen sind Alkalihydroxide, -Carbonate und -Hydrogencarbonate, Ammoniak, Amine, die ggfs. auch im Gemisch eingesetzt werden können. Besonders bevorzugt ist Natronlauge.

Die wässrigen Lösungen enthalten die im allgemeinen 1 bis 40, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-% der Brönsted-Basen.

Die Temperatur der wässrigen Lösungen, die man auf die Imprägnate einwirken läßt, beträgt üblicherweise 0 bis 120°C, bevorzugt 20 bis 100°C.

Die Einwirkungsdauer liegt im allgemeinen bei 1 bis 300 min, bevorzugt 1 bis 120 min.

Auf 1 Teil imprägniertes Textil werden 20 bis 1000 Teile, bevorzugt 100 bis 300 Teile, wäßriger Lösung der Base verwendet.

Zweckmäßigerweise läßt man die wässrigen Lösungen auf die Imprägnate einwirken, indem man sie durch Aufsprühen vollständig benetzt oder die Imprägnate in die wässrigen Lösungen eintaucht.

Mit steigender Einwirkungsdauer, Temperatur und Konzentration der Brönsted-Base in der wässrigen Lösung werden die poromeren Kunstleder weicher im Griff und erhalten eine rauhere Oberfläche.

Es wird angenommen, daß die Einwirkung der wässrigen Lösungen die Ausbildung von Microporen in den Imprägnaten bewirkt. Denn im allgemeinen weisen die Imprägnate praktisch keine Wasserdampfdurchlässigkeit, gemessen nach DIN 53333 auf, wohingegen die poromeren Kunstleder eine Wasserdampfdurchlässigkeit von mehr als 1, üblicherweise von 1 bis 10 mg/hcm<sup>2</sup> aufweisen.

Im Anschluß an die Einwirkung der wässrigen Lösung entfernt man die Brönsted-Base, beispielsweise indem man die poromeren Kunstleder mit Wasser auswäscht. Danach werden die poromeren Kunstleder üblicherweise getrocknet.

Je nach Anwendungszweck können die poromeren Kunstleder anschließend analog zu natürlichen Ledern weiter- bzw. nachbehandelt werden, z. B. durch Bürsten, Walken, Millen oder Bügeln.

Ggf. können die poromeren Kunstleder wie natürliches Leder mit den üblichen Zurichtmitteln zurichtet werden. Dadurch ergeben sich weitere Möglichkeiten zur Steuerung ihres Charakters.

Die poromeren Leder eignen sich grundsätzlich für alle die Anwendungen, in denen natürliche Leder zum Einsatz kommen, insbesondere können sie an Stelle von Wildleder eingesetzt werden.

#### Experimenteller Teil

#### Herstellung der poromeren Kunstleder

#### Eingesetzte Polyurethandispersion

Als PUR-Dispersion wurde Emuldur® DS 2299 (BASF AG) verwendet. Emuldur DS 2299 ist eine aliphatische Polyesterurethan-Dispersion mit 40% Festgehalt.

#### Eingesetzte textile Flächengebilde

Als Basisträgermaterial dienten zwei verschiedene PES-Nadelvliesstoffe.

Vlies A: ca. 300 g/m<sup>2</sup> (leichter vernadelte Ware)

Vlies B: ca. 450 g/m<sup>2</sup> (dichter vernadelte Ware)

#### Herstellungsablauf/Arbeitsweise

Beide Trägervliesstoffe wurden im Imprägnierverfahren mit anschließender Foulardierung mit der Dispersion imprägniert und bei 130°C während drei Minuten getrocknet.

Beispiel	Vlies	Festauftrag
1	A	30%
2	A	40%
3	B	30%
4	B	40%

Die getrockneten Vliesstoffe wurden in Folge in 5%iger Natronlauge bei 90°C unter stetem, leichten Umrühren behandelt.

Die Vliesstoffe wurden nach 15, 30, 45 bzw. 60 min aus der Natronlauge entfernt, ausgewaschen und getrocknet. Es werden Wildleder-ähnliche Artikel mit angenehmem, weichem Griff und hoher Zugfestigkeit erhalten.

Bei höherem Flächengewicht des Grundvlieses sowie bei höherem Auftragsgewicht wurden die Artikel ständiger und härter im Griff.

Mit zunehmender Behandlungsdauer wurden die Artikel weicher im Griff und sie erhielten eine rauhere Oberfläche.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von poromerem Kunstleder, wobei man
  - I. ein im wesentlichen porenfreies Imprägnat herstellt, indem man ein textiles Flächengebilde mit einer wässrigen Polyurethandispersion imprägniert, trocknet und
  - II. aus dem Imprägnat ein poromeres Kunstleder herstellt, indem man auf das Imprägnat eine wässrige Lösung einer Brönsted-Base einwirken läßt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man als textile Flächengebilde Polyestervliesstoffe mit einem Flächengewicht von 100 bis 1000 g/m<sup>2</sup> einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man eine wässrige Polyurethandispersion, enthaltend ein Polyurethan, welches ionische und/oder nicht-ionische hydrophile Gruppen trägt, einsetzt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei das Polyurethan aufgebaut ist aus
  - a1) Diisocyanaten mit 4 bis 30 C-Atomen,
  - a2) Diolen, von denen
    - a2.1) 10 bis 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (a2), ein Molekulargewicht von 500 bis 5000 aufweisen, und
    - a2.2) 0 bis 90 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (a2), ein Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol aufweisen,
  - a3) von den Monomeren (a1) und (a2) verschiedene Monomere mit wenigstens einer Isocyanatgruppe oder wenigstens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, die darüberhinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine potentiell hydrophile Gruppe tragen, wodurch die Wasserdispergierbarkeit der Polyurethane bewirkt wird,
  - a4) gegebenenfalls weiteren von den Monomeren (a1) bis (a3) verschiedenen mehrwertigen Verbindungen mit reaktiven Gruppen, bei denen es sich um alkoholische Hydroxylgruppen, primäre oder sekundäre Aminogruppen oder Isocyanatgruppen und
  - a5) gegebenenfalls von den Monomeren (a1) bis (a4) verschiedenen einwertigen Verbindungen mit einer reaktiven Gruppe, bei der es sich um eine alkoholische Hydroxylgruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppe oder eine Isocyanatgruppe handelt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei die wässrige Dispersion, bezogen auf den Feststoffgehalt des Polyurethans, bis zu 40 Gew.-% ein durch radikalisch initiierte Polymerisation hergestelltes Polymer (Polymer B) enthält, welches aufgebaut ist aus
  - b1) 30 bis 100 Gew.-Teilen wenigstens eines Monomeren aus der Gruppe umfassend C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl(meth)acrylate, Vinylester, von 3 bis zu 20 C-Atome aufweisende ungesättigte Carbonsäuren, ethylenisch ungesättigte Nitrile, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, Vinylhalogenide und aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen (Monomere b1) und
  - b2) 0 bis 70 Gew.-Teilen sonstigen, wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Verbindungen I (Monomere b2).
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei bei der Herstellung des Imprägnats 20 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des textilen Flächengebildes, der Polyurethandispersion, bezogen auf deren Feststoffgehalt, eingesetzt werden.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei man eine Brönsted-Base mit einem pK<sub>s</sub>-Wert von maximal 5 einsetzt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei man als Brönsted-Base Alkalihydroxide, -Carbonate und -Hydrogencarbonate, Ammoniak, Amine, gegebenenfalls auch im Gemisch einsetzt.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei man eine wässrige Lösung, die 2 bis 10 Gew.-% der Brönsted-Base enthält, bei einer Temperatur von 20 bis 100°C über einen Zeitraum von 1 bis 300 min einwirken läßt.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, wobei man im Anschluß an die Einwirkung der wässrigen Lösung der Brönsted-Base das entstandene poromere Kunstleder mit Wasser auswäscht und trocknet.
11. Poromere Kunstleder erhältlich nach den Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 10.